# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/05358 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: 7/46, 7/06, 7/08

A61K 7/00,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/05847

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juni 2000 (24.06.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 33 452.8

16. Juli 1999 (16.07.1999) Di

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): QUENZER, Almut [DE/DE]; Georg Büchner Str. 3, D-64347 Griesheim (DE).

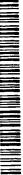
- (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: ENCAPSULATED HAIR CONDITIONER CONTAINING FRAGRANCES OR ACTIVE SUBSTANCES AND PROVIDED IN GEL FORM
- (54) Bezeichnung: VERKAPSELTE DUFT- ODER WIRKSTOFFE ENTHALTENDES HAARKONDITIONIERMITTEL IN GELFORM
- (57) Abstract: The invention relates to a hair conditioner that can be rinsed out and which is provided in the form of a clear, transparent, translucent or opaque gel comprising a content of: (A) at least one gel-forming thickener selected among thickeners which impart a flow limitation to the composition; (B) transparent capsules with fragrances or active substances enclosed therein; (C) at least one hair care silicon compound which is dispersed in the aqueous phase, and; (D) water, whereby the type and quantity of the thickener are selected in such a manner that the composition comprises a flow limitation which is sufficient to prevent both the capsules from settling as well as a coalescence of the dispersed silicon phase. The inventive conditioner can be preferably used as an emulsifier-free rinse-off hair care product which smoothens wet and dry hair, improves the ability to comb the hair when wet and which imparts an intensified fragrance.
- (57) Zusammenfassung: Es wird ein ausspülbares Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels beschrieben mit einem Gehalt an (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fliessgrenze verleihen, (B) sichtbaren Kapseln mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen, (C) mindestens einer haarpflegenden, in der wässrigen Phase dispergierten Silikonverbindung und (D) Wasser, wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, dass die Zusammensetzung eine Fliessgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden. Das Mittel ist als vorzugsweise emulgatorfreie Rinse-Off Haarkur anwendbar, die das feuchte und trockene Haar glättet, die Nasskämmbarkeit verbessert und ein intensiviertes Dufterlebnis bewirkt.



01/05358

PCT/EP00/05847 WO 01/05358

#### Beschreibung

### Verkapselte Duft- oder Wirkstoffe enthaltendes Haarkonditioniermittel in Gelform

5 Gegenstand der Erfindung ist ein ausspülbares, gelförmiges Haarkonditioniermittel mit einem Gehalt an haarpflegenden Silikonen sowie verkapselten Duft- oder Wirkstoffen.

10

Übliche, nach der Anwendung wieder auszuspülende haarkonditionierende Präparate, auch Rinses, Spülungen, oder Rinse-off Kuren genannt, sind in der Regel auf der Basis von wäßrigen Emulsionen formuliert. Wesentliche Inhaltsstoffe sind kationaktive Substanzen wie z.B. kationische 15 Tenside, hydrophobe Substanzen wie z.B. Fettalkohole und andere Ölkomponenten, Emulgatoren, sowie weitere spezifische Wirk- und Duftstoffe. Einen Überblick über den prinzipiellen Aufbau von Kurspülungen und Haarkuren gibt Schrader, 'Grundlagen und Rezepturen der 20 Kosmetika', 2. Auflage, 1989, Seiten 728 bis 737. Hauptaufgaben der Konditioniermittel sind die Verbesserung der Frisierbarkeit, der Kämmbarkeit, des Glanzes und des Griffs des behandelten Haares. Aufgrund des Emulgatorgehaltes kann es in Einzelfällen, insbesondere bei 25 sensibler Haut zu Reizungen der Kopfhaut kommen. Daher sind Produkte wünschenswert, die ohne Emulgatoren auskommen können, ohne dabei die für Haarkonditioniermittel erwartete Produktleistung wesentlich zu beeinträchtigen. Bei der Wahl der Wirk- und Duftstoffe ist man auf solche beschränkt, die mit der übrigen Zusammensetzung kompatibel sind, die oxidationsund hydrolysestabil sind und die nicht allzu flüchtig

2

sind, es sei denn, sie werden in verkapselter Form eingesetzt. Bei der Verwendung von verkapselten Wirkstoffen ist es wünschenswert, daß diese sich nicht in der Formulierung absetzen und daß sie nach Möglichkeit von außen sichtbar sind. Das setzt voraus, daß die Zusammensetzung klar, durchsichtig oder zumindest durchscheinend ist. Dies ist bei herkömmlichen, normalerweise milchig-weissen O/W-Haarkuremulsionen nicht der Fall.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, welches die typischen, an ein Haarkonditioniermittel zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Haarkonditionierung erfüllt, dabei im wesentlichen ohne Emulgatoren auskommen kann und in welchem auch inkompatible, instabile oder flüchtige Wirk- und Duftstoffe eingesetzt werden können. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Haarbehandlungsmittel mit einem besonderen Dufteffekt zur Verfügung zu stellen, wobei der Dufteffekt darin besteht, daß Duftstoffe erst bei Anwendung des Mittels verstärkt freigesetzt werden. Gleichzeitig soll das Mittel in einer optisch ansprechenden Form vorliegen.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird durch ein Gel der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung. Gegenstand der Erfindung ist ein Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels mit einem Gehalt an

- (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt
   unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fließgrenze verleihen,
  - (B) Kapseln, vorzugsweise Mikrokapseln, mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen,

3

(C) mindestens einem haarpflegenden, wasserunlöslichen, in der wäßrigen Phase dispergierten Silikonöl und

(D) Wasser,

10

wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, daß die Zusammensetzung eine Fließgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden. Das Mittel ist vorzugsweise im wesentlichen frei von Emulgatoren, d.h. es enthält entweder keine Emulgatoren oder nur in einem so reduziertem Maße, daß selbst bei sensibler, empfindlicher Haut keine Reizung stattfindet und sich keine feine, milchig-trübe und damit undurchsichtige Emulsion bildet.

Das Mittel ist zumindest soweit durchsichtig oder durchscheinend, daß auch die im Inneren des Mittels enthaltenen Kapseln visuell erkennbar sind. Daher wird das Mittel vorteilhafterweise auch in eine optisch ansprechende Verpackung aus durchsichtigem oder durchscheinendem Material abgefüllt, durch welches die in der Zusammensetzung enthaltenen Kapseln visuell erkennbar sind.

Als Verdicker kommen insbesondere Polymere in Betracht, die der Zusammensetzung ein plastisches oder pseudoplastisches Verhalten verleihen. Das rheologische Fließverhalten des erfindungsgmäßen Gels ist durch die Existenz einer Fließgrenze charakterisiert, welche vorzugsweise mindestens 3 Pascal beträgt, gemessen mit einem Haake-Rotationsviskosimeter RV 12, Meßsystem PKV-0.5 bei 30°C und bei einem linear steigenden Schergefälle von 0 bis 100 s<sup>-1</sup>.

4

Es handelt sich um ein Haarkonditioniermittel, welches hinsichtlich Konditionierwirkung die typischen Anforderungen in bester Weise erfüllt. Das Haar ist nach der Behandlung sowohl im feuchten als auch im 5 trockenen Zustand merkbar glatter und die Nasskämmbarkeit ist merkbar verbessert. Das Mittel liegt in einer optisch ansprechenden, stabil dispergierten Form vor, was die Abpackung in einem transparenten Behälter, beispielsweise aus Glas oder durchsichtigem Kunststoff, z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephtalat ermöglicht. Die Kapseln sind stabil dispergiert und setzen sich auch bei langer Lagerung nicht ab. Deshalb braucht das Mittel zur Redispergierung der Kapseln vor der Anwendung nicht geschüttelt zu werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gels liegt darin, daß sich, wenn die Kapseln Duftstoffe oder Parfümöle enthalten, sich bei der Anwendung ein besonderer, intensivierter Dufteffekt ergibt. Da das Mittel vorteilhafterweise auch im wesentlichen frei von Emulgatoren formuliert werden kann, ist es auch besonders hautfreundlich.

Das Gel weist vorzugsweise eine nach Überschreiten der Fließgrenze meßbare Viskosität von 1.000 bis 100.000 mPa s, vorzugsweise von 5.000 bis 50.000 bei 25°C auf, gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 12,9 pro Sekunde. Das Gel ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine Fließgrenze aufweist. Die Fließgrenze ist in Abhängigkeit von Gewicht und Oberfläche der verwendeten Kapseln so gewählt, daß sie mindestens so groß ist wie der durch die Kapseln ausgeübte Druck. Hierdurch wird ein Absinken der Kapseln verhindert. Außerdem wird durch die Fließgrenze eine Koaleszenz der dispergierten

5

Silikonphase verhindert, welche ansonsten insbesondere bei der bevorzugten emulgatorfreien Ausführungsform auftreten kann.

Die Verdicker sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten. Die jeweilige optimale Konzentration wird in Abhängigkeit vom Verdickertyp und der Schwere der Kapseln gewählt. Geeignete Verdicker sind vernetzte oder nicht vernetzte Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Von den Verdickern, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, sind Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 zu nennen, die beispielsweise von der Firma BF Goodrich/USA unter der Handelsbezeichnung Carbopol® vertrieben werden. Als weitere Verdicker kann das erfindungsgemäße Mittel ein Acrylsäurehomopolymer mit einem Molekulargewicht von 4.000.000 enthalten, das beispielsweise von der Firma BF Goodrich unter der Handelsbezeichnung Carbopol® 940 vertrieben wird. Weitere Verdicker sind beispielsweise die von der Firma BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® ETD 2001 oder von der Firma Protex/Frankreich unter dem Handelsnamen Modarez® V 600 PX vertriebene Acrylsäurehomopolymer, das von der Firma Hoechst/ Deutschland unter dem Handelsnamen Hostacerin® PN 73 vertriebene Polymer aus Acrylsäure und Acrylamid mit einem Molekulargwicht von 2.000.000 bis 6.000.000 und das von der Firma Alban

4.17

Amigel<sup>®</sup> vertriebene Sclerotium Gum. Besonders bevorzugt sind die Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnamen

Muller, Montreuil/Frankreich unter dem Handelsnamen

6

Carbopol<sup>®</sup> 1342 oder Pemulen<sup>®</sup> TR1 der Firma GOODRICH, USA vertrieben werden. Weitere geeignete Verdicker sind Guar Gum, Xanthan Gum, Bentonite, Hectorite.

In einer vorteilhaften Ausführungsform können neben den genannten Verdickern, die der Zusammensetzung eine ausreichende Fließgrenze verleihen, zusätzlich auch solche Verdicker enthalten sein, die der Zusammensetzung in dem für Gele typischen Viskositätsbereich keine ausreichende Fließgrenze verleihen. Derartige Verdicker sind insbesondere Cellulosen und Cellulosederivate wie z.B. Carboxymethylcellulose, Celluloseether und Hydroxyalkylcellulosen, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose.

15

20

Enthalten die Verdicker Säuregruppen, so sind die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise mit kosmetisch verträglichen Basen neutralisiert. Als Neutralisationsmittel können für kosmetische Zwecke geeignete organische oder anorganische Basen verwendet werden. Beispiele für Basen sind Aminoalkohole wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP), Triethanolamin oder Monoethanolamin und Ammoniak, NaOH und andere.

Die Silikonöle sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.% enthalten. Bei den Silikonölen kann es sich um flüchtige oder um nicht-flüchtige Silikone handeln. Nicht-flüchtige Silikone im Sinne dieser Anmeldung sind Silikone mit keinem oder nur geringem Dampfdruck bei normalen Umgebungsbedingungen (1 Atmosphäre, 25 °C). Prinzipiell sind alle Silikonverbindungen geeignet, die haarkonditionierende Eigenschaften haben, wasserunlöslich sind und in wäßrigen

7

Phasen dispergierbar sind. Die Silikonöle haben eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 100.000 mPa s, besonders bevorzugt von 200 bis 10.000 mPa s bei 25°C, gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 12,9 pro Sekunde.

Geeignete Silikonöle sind beispielsweise cyclische
Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone)

wie z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan; lineare Polydimethylsiloxane (INCIBezeichnung: Dimethicone), Polydiethylsiloxane, phenylsubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyltrimethicone), Polymethylphenylsiloxane, hydroxysubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethiconol) und
aminosubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung:
Amodimethicone) oder deren Gemische. Besonders bevorzugt
sind bei Raumtemperatur flüssige Polydimethylsiloxane.

Kapseln im Sinne der Erfindung sind Feststoffpartikel 20 jeglicher Art, welche in irgendeiner Form mit Duftoder Wirkstoffen beladen sind. Die Wirkstoffe können dabei entweder im Innern der Feststoffpartikel eingeschlossen oder an der gegebenenfalls porösen Oberfläche der Partikel absorbiert sein. Derartige 25 Systeme und deren Herstellung sind allgemein bekannt und beispielsweise beschrieben in Seife-Öle-Fette-Wachse, 115. Jg. (1989), Seite 94-98 oder in der EP 590 538 und der jeweils zitierten Literatur. Besonders bevorzugt sind Mikrokapseln. Typische Teilchendurchmesser sind 0,1 bis 5 mm. Besonders bevorzugt werden Kapseln, die gut mit bloßem Auge sichtbar sind, z.B.mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm. Bekannte, geeignete Kapselmaterialien sind natürliche Polymere wie Agar,

8

Agarose, Alginsäure bzw. Alginate, Gummi arabicum,
Acacia Gum, Gelatine, Maltodextrin, Dextran, Cellulose
Carboxymethylcellulose, Chitosan etc. aber auch
synthetische Polymere wie z.B. Polyvinylmethylether/
Maleinsäureanhydrid Copolymere, Polyurethane etc.
Geeignete Systeme sind im Handel erhältlich, beispielsweise Softspheres von Kobo aus Agar und Cellulose mit
einem Durchmesser von 0,4 bis 5 mm, Microcapsules aus
Gelatine und Gummi arabicum mit einem Durchmesser von
0,1 bis 1,1 mm oder Alginate Multispheres aus Kaliumalginat mit einem Durchmesser von ca. 2,9 mm von
Hallcrest oder Chitosanpearls von Georges S. Daras S.A.

aus Chitosan mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm.

Vorzugsweise liegt das erfindungsgemäße Mittel als
Haarpflegemittel vor, welches während der Anwendung ein
besonderes Dufterlebnis beim Anwender bewirkt. Zu
diesem Zweck enthalten die Kapseln Parfümöle oder
andere Duftstoffe. Diese Duftstoffe können die einzigen
in der Gesamtzusammensetzung enthaltenen Duftstoffe
sein oder sie können zusätzlich zu bereits in der
Grundmasse unverkapselt vorliegenden Duftstoffen
enthalten sein, was dann bei der Anwendung zu einem
veränderten oder verstärkten Dufterlebnis führt.

Typische Einsatzkonzentrationen sind 0,1 bis 10 Gew.%,

vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% für die Kapseln und 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% für die Duftund/oder Wirkstoffe. Geeignete Wirkstoffe sind z.B.
Vitamine, Proteinhydrolysate, Antischuppenmittel, UV30 Absorber, Färbemittel etc., wobei die verkapselten
Wirkstoffe vorzugsweise hydrophober Natur sind.

Das erfindungsgemäße Mittel wird bevorzugt in einem wäßrigen oder in einem wäßrig-alkoholischen Milieu

konfektioniert. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Ethanol und Isopropanol enthalten sein. Der Wassergehalt beträgt vorzugsweise von 40 bis 95, besonders bevorzugt von 60 bis 90 Gewichtsprozent. Der Alkoholgehalt beträgt vorzugsweise von 1 bis 30, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gewichtsprozent. Weitere, besonders bevorzugte wasserlösliche Lösungsbzw. Feuchthaltemittel sind mehrwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol oder Propylenglykol in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.%.

15

Das erfindungsgemäße Mittel kann zur Erzielung ausreichender Klarheit als Mikroemulsion vorliegen. Es ist
aber auch möglich, die Klarheit dadurch herzustellen,
daß die Brechungsindices von Silikonölphase und
wäßriger Phase auf im wesentlichen gleiche Werte
eingestellt werden. Die Einstellung kann beispielsweise
durch Variation des Gehaltes an Glycerin erfolgen.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Mittel im

wesentlichen frei von Emulgatoren. Hierdurch wird
sichergestellt, daß sich keine feine, typischerweise
milchig-weiße und damit undurchsichtige Emulsion
bildet. Die Silikonphase liegt in Form von makroskopischen, mit bloßem Auge sichtbaren, dispergierten

Tröpfchen vor. Typische Teilchendurchmesser sind
beispielsweise von 0,01 bis 1 mm. Die Stabilität dieser
normalerweise ohne Emulgator instabilen flüssig/
flüssig-Dispersion ist vermutlich darauf zurückzu-

10

führen, daß die Fließgrenze des Gels eine Koaleszenz der Silikonöltröpfchen verhindert.

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüber hinaus die für Haarbehandlungsmittel üblichen Zusatzbestandteile enthalten, zum Beispiel Feuchthaltemittel; Konservierungsmittel, bakterizide und fungizide Wirkstoffe wie zum Beispiel 2,4,4-Trichlor-2-hydroxydiphenylether, Parabene oder Methylchlorisothiazolinon, in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent; Puffersubstanzen, wie beispielsweise Natriumcitrat oder Natriumphosphat, in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; Anfärbestoffe, wie zum Beispiel Fluorescein Natriumsalz, in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; Pflegestoffe, wie zum Beispiel Pflanzen- und Kräuterextrakte, Protein- und Seidenhydrolysate, Lanolinderivate, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent; Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Antischuppenwirkstoffe, Fettalkohole, Glanzgeber, Vitamine, Kämmbarkeitsverbesserer und rückfettende 20 Agenzien in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann in einem pH-Bereich von 2,0 bis 9,5 vorliegen. Besonders bevorzugt ist der pH-Bereich zwischen 2,5 und 8,5. Liegt das erfindungsgemäße Mittel im sauren Bereich vor, so kann es organische oder anorganische Säuren enthalten wie beispielsweise Ameisensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salzsäure Phosphorsäure u.a.. Wird als Gelbildner ein Polymer mit neutralisierten Säuregruppen eingesetzt, beispielsweise Polyacrylsäure (Carbomer), so liegt der

- 11

pH-Wert vorzugsweise bei 6 bis 8, besonders bevorzugt bei 6,5 bis 7,5.

Das erfindungsgemäße Mittel wird angewendet, indem eine für den gewünschten Konditioniereffekt ausreichende Menge in oder auf dem trockenen Haar oder nach der Haarwäsche in oder auf dem feuchten, handtuchgetrockneten Haar verteilt wird. Hierbei werden die Kapseln zerstört und die in den Kapseln enthaltenen Duft- und/oder Wirkstoffe freigesetzt. Die anzuwendende Menge hängt von der Haarfülle ab und beträgt typischerweise 1 bis 25 g. Nach einer ausreichenden Einwirkzeit von beispielsweise 1 bis 15 Minuten wird das Haar ausgespült. Anschließend wird das Haar gegebenenfalls durchgekämmt oder zur Frisur geformt und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

20

#### Beispiel 1: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

- 3,00 g Silikonöl AK 500 (Dimethicone)
- 1,00 g Kapseln aus Agar und Alginsäure mit Gehalt an Parfümöl, Durchmesser 2,5 mm
  - 0,50 g Panthenol
  - 0,50 g Glycerin, 86 %ig
  - 0,15 g Polyacrylsäure (Carbomer)
  - 0,038 g Aminomethylpropanol
- 30 11,00 g Ethanol
  - ad 100 q Wasser

12

Das Mittel liegt als Gel vor, welches in einer durchsichtigen Kunststofftube verpackt ist. Die Kapseln und
das Silikonöl sind emulgatorfrei stabil dispergiert und
setzen sich auch bei längeren Standzeiten (mehrere
Monate) nicht ab. Das Mittel läßt sich sehr gut in das
Haar einarbeiten. Das behandelte Haar ist sowohl im
feuchten als auch im trockenen Zustand merkbar glatter
und läßt sich vor allem im feuchten Zustand besser
kämmen.

10

#### Alternative Rezepturen sind:

#### Beispiel 2 Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

```
15 2,00 g Silikonöl AK 500 (Dimethicone)
```

1,00 g Kapseln aus Agar und Alginsäure mit Gehalt an Bisabolol, Durchmesser 2,5 mm

0,50 g Panthenol

1,50 g Glycerin, 86 %ig

20 0,15 g Polyacrylsäure (Carbomer)

0,038 g Aminomethylpropanol

11,00 q Ethanol

g.s. Parfümöl, Farbstoff

ad 100 g Wasser

25

#### Beispiel 3: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

1,50 g Silikonfluid NM 201-2000K, Hüls
(Dimethiconol)

3,00 g Kapseln aus Agar und Cellulose mit Gehalt an Parfümöl, Durchmesser 1,5 mm

2,00 g Sorbitol

0,20 g Polyacrylsäure (Carbomer)

0,07 g	Aminomethylpropanol
15,00 g	Ethanol
ad 100 g	Wasser

ad 100 g Wasser

5

### Beispiel 4: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

	5,00 g	Silikonöl Abil OSW 13, Goldschmidt (Gemisch aus Cyclomethicone, Dimethiconol und
10		Dimethicone)
10	3,00 g	Kapseln aus Chitosan mit Avocadoöl,
	, 2	Durchmesser 1-2 mm
	1,50 g	Glycerin, 86 %ig
	0,15 g	Polyacrylsäure (Carbomer)
15	0,04 g	Aminomethylpropanol
	15,00 g	Ethanol

14

#### Patentansprüche

- Ausspülbares Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels mit einem Gehalt an
  - (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fließgrenze verleihen,
  - (B) Kapseln mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen,
  - (C) mindestens einem haarpflegenden, wasserunlöslichen, in der wäßrigen Phase dispergierten Silikonöl und
  - (D) Wasser,
- wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, daß die Zusammensetzung eine Fließgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden.

20

25

30

5

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdicker ausgewählt sind aus vernetzter oder unvernetzter Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure und in einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.% enthalten sind.
- 3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonöl ausgewählt ist aus cyclischen oder linearen Polydimethylsiloxanen, phenylsubstituierten Siloxanen, hydroxysubstituierten Siloxanen und aminosubstituierten Siloxanen oder deren Gemischen und in einer Konzentration von 0,1 bis 25 Gew.% enthalten ist.

- 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 30 Gew.% mindestens eines einwertigen C1- bis C4-Alkohols enthält.
- 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.% mindestens eines mehrwertigen Alkohols enthält.

- 10 6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nach Überschreiten der Fließgrenze meßbare Viskosität von 1.000 bis 100.000 mPa s bei 25°C aufweist.
- 7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen frei von Emulgatoren ist.
- 8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  20 dadurch gekennzeichnet, daß es als klare Mikroemulsion vorliegt oder daß Silikonphase und wäßrige Phase
  einen im wesentlichen gleichen Brechungsindex
  aufweisen.
- 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer durchsichtigen oder durchscheinenden Verpackung vorliegt, durch die die Kapseln von außen visuell wahrnehmbar sind.

5

- 10. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
  - (a) ein Mittel\*nach einem der vorstehenden Ansprüche unter Aufbrechen der Kapseln und Freisetzung der darin enthaltenen Duft- und/oder Wirkstoffe auf das Haar aufgebracht wird,
  - (b) das Mittel einwirken gelassen wird und
  - (c) das Haar ausgespült wird.

Internatic Application No PCT/EP 00/05847

A. CLASSIF	TICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/00 A61K7/46 A61K7/	'06 A61K7/08	
'			
According	International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC	
B. FIELDS S			
Minimum doo	cumentation searched (classification system followed by classific	cation symbols)	
IPC 7	A61K		
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent th	nat such documents are included in the fields si	earcn <del>e</del> G
<u> </u>			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
-	ata base consulted during the international search (name of data		
FLO-IU.	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Da	irg .	
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	a relevant persons	Dalamat to state to
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e rerevant passages	Relevant to daim No.
χ	WO 95 16432 A (PROCTER & GAMBLE	Ε)	1,3,10
<u>"</u>	22 June 1995 (1995-06-22)	•	_,_,_
	abstract	aradranh 1	
	page 2, paragraph 4 -page 3, page 11, paragraph 3 -page 14,		
	page 30, paragraph 1 - paragrap	ph 2	
	page 34, paragraph 3 - paragraph page 37, paragraph 4 -page 38,		
	page 37, paragraph 4 -page 30, page 41, paragraph 1	paragraph £	
	page 44, paragraph 4		
	examples claim 1		
		-/	
ļ		•	
X Fu	unther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are lister	d in annex.
• Special of	categories of cited documents :	"T" later document published after the in	
	ment defining the general state of the lart which is not sidered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict wit cited to understand the principle or t	h the application but
"E" earlie	er document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invention
*L* docum	g date ment which may throw doubts on priority claim(s) or the is cited to establish the publication date of another	cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the d	ot be considered to document is taken alone
citat	ch is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an i	inventive step when the
othe	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means	cocument is combined with one or n ments, such combination being obvi	nore other such docu-
	ment published prior to the international filing date but or than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same pater	nt family
Date of th	ne actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report -
	3 November 2000	10/11/2000	
Name an	nd mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Cielen, E	

Internatic Application No
PCT/EP 00/05847

C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
K	EP 0 392 426 A (DOW CORNING) 17 October 1990 (1990-10-17) abstract page 2, line 42 -page 3, line 53 page 4, line 46 - line 56 page 5, line 1 - line 44 page 6, line 29 - line 30 page 7, line 18 - line 22 examples I,Q,T claims	1-3,7,8
X	EP 0 590 538 A (CURTIS HELENE IND INC) 6 April 1994 (1994-04-06)	1-3,6,8
Y	cited in the application abstract page 2, line 6 - line 15 page 3, line 1 - line 14 page 4, line 14 - line 24 page 4, line 44 - line 50 page 5, line 20 - line 25 page 8, line 43 - line 55 page 9, line 11 - line 34 examples 1-3 page 11, line 19 - line 20 claims 1,2,8,8,11,14-17	1,9
Y	EP 0 900 598 A (GOLDWELL GMBH) 10 March 1999 (1999-03-10)	1,9
A	abstract  page 2, line 41 -page 3, line 26  example 1  claims	8-10
Α .	EP 0 900 558 A (GOLDWELL GMBH) 10 March 1999 (1999-03-10) abstract page 2, line 7 -page 3, line 9 examples 1,3 claims	1-6,8-10
A	EP 0 412 865 A (OREAL) 13 February 1991 (1991-02-13) abstract page 2, line 21 - line 52 page 3, line 54 -page 4, line 3 examples 2,8	1,2,8

Internatic Application No
PCT/EP 00/05847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	. Relevant to daim No.
Category * Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant par	ssages i Helevalli to danii No.
A US 5 637 291 A (BARA ISABELLE ET AL 10 June 1997 (1997-06-10) abstract column 3, line 10 - line 20 column 3, line 46 -column 4, line 16 column 4, line 39 - line 46 column 5, line 12 - line 19 example 6	
WO 00 40211 A (SAKO TAKASHI; PROCTER GAMBLE (US)) 13 July 2000 (2000-07-1 abstract page 2, line 1 - line 5 page 2, line 26 - line 32 page 3, line 21 - line 23 page 4, line 13 -page 5, line 34 page 7, line 29 -page 8, line 5 page 10, line 2 - line 17 page 11, line 4 -page 12, line 18 page 15, line 33 -page 16, line 9 page 19, line 22 - line 29 page 36, line 13 - line 15 examples 1-5 page 56, line 10 - line 17 claims 1,2	8 1-3,5-8

Into, nation on patent family members

Internatio: Application No
PCT/EP 00/05847

Patent document cited in search report		Publication date		tent family nember(s)	Publication date
WO 9516432	Α	22-06-1995	NONE		
EP 0392426	A	17-10-1990	US	5035890 A	30-07-1991
			AU	628511 B	17-09-1992
·		•	AU	5299790 A	11-10-1990
			CA	2012892 A	10-10-1990
			DE	69024518 D	15-02-1996
			DE	69024518 T	05-06-1996
		•	JP	2702587 B	21-01-1998
			JP	3034909 A	14-02-1991
EP 0590538	Α	06-04-1994	US	6048520 A	11-04-2000
			AU	668991 B	23-05-1996
			· AU	4861493 A	31-03-1994
		••	CA	2106717 A	25-03-1994
			DE	69306215 D 69306215 T	09-01-1997 30-04-1997
			DE DK	69306215 T -590538 T	05-05-1997
			ES	2094441 T	16-01-1997
			JP	6192049 A	12-07-1994
			NO	933372 A	25-03-1994
	•		NZ	248757 A	26-08-1994
EP 0900598	Α	10-03-1999	DE	19738245 A	04-03-1999
EP 0900558	Α .	10-03-1999	DE	19738247 A	04-03-1999
EP 0412865	A	13-02-1991	FR	2649608 A	18-01-1991
			AT	95050 T	15-10-1993
			AU	631439 B	26-11-1992
			AU	5884590 A	17-01-1991
		•	CA DE	2020918 A 69003631 D	13-01-1991 04-11-1993
			DE	69003631 T	27-01-1994
			ES	2060104 T	16-11-1994
			· JP	3048604 A	01-03-1991
			ÜS	5674504 A	07-10-1997
US 5637291	Α	10-06-1997	FR	2722116 A	12-01-1996
			AT	139687 T	15-07-1996
			BR	9502226 A	28-05-1996
			CA	2153454 A	12-01-1996
			CN	1145217 A	19-03-1997
			DE	69500012 D	01-08-1996
			DE	69500012 T	31-10-1996 17-01-1996
		•	EP	0692237 A 2091696 T	01-11-1996
			ES HU	72618 A,B	28-05-1996
			JP	2962664 B	12-10-1999
			JP	8040825 A	13-02-1996
			PL	309562 A	22-01-1996
			RU	2130767 C	27-05-1999
WO 0040211	Δ	13-07-2000	AU	2100599 A	24-07-2000

Internatio s Aktenzeichen PCT/EP 00/05847

A. KLASSIFIZ IPK 7	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/00 A61K7/46 A61K7/06	A61K7/08	
•			
	mationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifik	kation and der IPK	
B. RECHERO	CHIERTE GEBIETE er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	A61K		
	·	<u>'</u>	
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowei	t diese unter die recherchierten Gebiete t	allen
		•	
Während der	internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	e der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
EPO-Int	ernal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		·
			,
1			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe d	er in Betracht kommenden Teile	Betr, Anspruch Nr.
X	WO 95 16432 A (PROCTER & GAMBLE)		1,3,10
1	22. Juni 1995 (1995-06-22) Zusammenfassung		
1	Seite 2, Absatz 4 -Seite 3, Absatz	1	
	Seite 11, Absatz 3 -Seite 14, Absa	tz 3	
	Seite 30, Absatz 1 - Absatz 2	•	
· .	Seite 34, Absatz 3 - Absatz 6 Seite 37, Absatz 4 -Seite 38, Absa	itz 2	
	Seite 41, Absatz 1		
	Seite 44, Absatz 4		
ļ	Beispiele Anspruch 1		
	Allsprach 1		
	-/	/	
İ			
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
* Besonde	ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T" Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentlic	m internationalen Anmeldedatum ht worden ist und mit der
"A" Veröt	tentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, r nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondem n Erfindung zugrundeliegenden Prinzip	ur zum Verständnis des der
"E" ältere	es Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist  'X" Veröffentlichung von besonderer Bedi	eutung; die beanspruchte Erfindung
1 · Veröt	tentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend bet	sichung nicht als neu oder aut
and	erren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bed kann nicht als auf erfinderischer Täb	eutung; die beanspruchte Erfindung
aus	geführt) iftentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie	nit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und
eine	e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maitnahmen bezieht Benutzung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmar *& Veröffentlichung, die Mitglied derselb	n naheliegend ist
den	n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist es Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen F	
Datum di	23 Machinases de miterronionidistri reconsione		
	3. November 2000	10/11/2000	
Name ur	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europaisches Patentami, P. B. 5016 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ៧.	Cialos F	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Cielen, E	

Internatio s Aktenzeichen
PCT/EP 00/05847

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordenlich unter Allgabe der in Gestallen der	
(	EP 0 392 426 A (DOW CORNING) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 42 -Seite 3, Zeile 53	13,7,8
	Seite 2, Zeile 42 - Seite 3, Zeile 33 Seite 4, Zeile 46 - Zeile 56 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 44 Seite 6, Zeile 29 - Zeile 30	
	Seite 7, Zeile 18 - Zeile 22 Beispiele I,Q,T Ansprüche	
X	EP 0 590 538 A (CURTIS HELENE IND INC) 6. April 1994 (1994-04-06) in der Anmeldung erwähnt	1-3,6,8
Y	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 6 - Zeile 15 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 14 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 24 Seite 4, Zeile 44 - Zeile 50 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 Seite 8, Zeile 43 - Zeile 55 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 34 Beispiele 1-3	1,9
	Seite 11, Zeile 19 - Zeile 20 Ansprüche 1,2,8,8,11,14-17	1,9
Y A	EP 0 900 598 A (GOLDWELL GMBH) 10. März 1999 (1999-03-10) Zusammenfassung	1-3,5,6, 8-10
	Seite 2, Zeile 41 -Seite 3, Zeile 26 Beispiel 1 Ansprüche	
А	EP 0 900 558 A (GOLDWELL GMBH) 10. März 1999 (1999-03-10) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 7 -Seite 3, Zeile 9 Beispiele 1,3 Ansprüche	1-6,8-10
A	EP 0 412 865 A (OREAL) 13. Februar 1991 (1991-02-13) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 21 - Zeile 52 Seite 3, Zeile 54 -Seite 4, Zeile 3 Beispiele 2,8	1,2,8
	-/	

Internati es Aktenzeichen
PCT/EP 00/05847

(Ategorie®	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröftentlichung, sowei) erlorderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile :	Betr. Anspruch Nr.
A .	US 5 637 291 A (BARA ISABELLE ET AL) 10. Juni 1997 (1997-06-10) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 20 Spalte 3, Zeile 46 -Spalte 4, Zeile 16 Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 19 Beispiel 6	1-3,5,7
E	WO 00 40211 A (SAKO TAKASHI ; PROCTER & GAMBLE (US)) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 2, Zeile 26 - Zeile 32 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 34 Seite 7, Zeile 29 - Seite 8, Zeile 5 Seite 10, Zeile 2 - Zeile 17 Seite 11, Zeile 4 - Seite 12, Zeile 18 Seite 15, Zeile 33 - Seite 16, Zeile 9 Seite 19, Zeile 22 - Zeile 29 Seite 36, Zeile 13 - Zeile 15 Beispiele 1-5 Seite 56, Zeile 10 - Zeile 17 Ansprüche 1,2	1-3,5-8

Angaben zu Veröffentlichungen, ... zur selben Patentlamilie gehören

PCT/EP 00/05847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentlamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9516432	A	22-06-1995	KEINE		,,
EP 0392426	A	17-10-1990		5035890 A 628511 B 5299790 A 2012892 A 69024518 D 69024518 T 2702587 B 3034909 A	30-07-1991 17-09-1992 11-10-1990 10-10-1990 15-02-1996 05-06-1996 21-01-1998 14-02-1991
EP 0590538	A	06-04-1994	US AU CA DE DE DK ES JP NO NZ	6048520 A 668991 B 4861493 A 2106717 A 69306215 D 69306215 T 590538 T 2094441 T 6192049 A 933372 A .248757 A	11-04-2000 23-05-1996 31-03-1994 25-03-1994 09-01-1997 30-04-1997 05-05-1997 16-01-1997 12-07-1994 25-03-1994 26-08-1994
EP 0900598	Α	10-03-1999	·DE	19738245 A	04-03-1999
EP 0900558	Α	10-03-1999	DE	19738247 A	04-03-1999
EP 0412865	A	13-02-1991	FR AU AU CA DE DE ES JP US	2649608 A 95050 T 631439 B 5884590 A 2020918 A 69003631 D 69003631 T 2060104 T 3048604 A 5674504 A	18-01-1991 15-10-1993 26-11-1992 17-01-1991 13-01-1991 04-11-1993 27-01-1994 16-11-1994 01-03-1991 07-10-1997
US 5637291	A	10-06-1997	FR AT BR CA CN DE DE EP ES HU JP JP PL RU	2722116 A 139687 T 9502226 A 2153454 A 1145217 A 69500012 D 69500012 T 0692237 A 2091696 T 72618 A,B 2962664 B 8040825 A 309562 A 2130767 C	12-01-1996 15-07-1996 28-05-1996 12-01-1996 19-03-1997 01-08-1996 31-10-1996 01-11-1996 28-05-1996 12-10-1999 13-02-1996 22-01-1996 27-05-1999
WO 0040211	Α	13-07-2000	AU	2100599 A	24-07-2000